

⑬ 日本国特許庁 (JP)
⑭ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開
昭59—146979

⑯ Int. Cl.³
C 04 B 35/56
35/65

識別記号
1 0 1

庁内整理番号
7158—4G
7158—4G

⑰ 公開 昭和59年(1984)8月23日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑱ 炭化けい素耐火物

⑲ 特 願 昭58—227779

⑳ 出 願 昭58(1983)12月1日

優先権主張 ㉑1982年12月2日㉒米国(US)
㉓446100

㉔発 明 者 ロバート・エイチ・ヘロン
アメリカ合衆国ペンシルバニア
州16801ステイト・カレッジ・
ロイヤル・サークル633

㉕発 明 者 バーナード・エイ・インデリケ

イト

アメリカ合衆国ペンシルバニア
州18017ベスレヘム・ヴァサー
・アベニュー4315

㉖出 願 人 ベスレヘム・スチール・コーポ
レーション

アメリカ合衆国ペンシルバニア
州18016ベスレヘム・イースト
・サード・ストリート701番

㉗代 理 人 弁理士 中村稔 外4名

明 細 書

1 発明の名称 炭化けい素耐火物

2 特許請求の範囲

- (1) 少なくとも60 wt % は $-6\text{ }\mu\text{m}$ 乃至 $+140\text{ }\mu\text{m}$
($-3.4\text{ }\mu\text{m}$ 乃至 $+0.105\text{ }\mu\text{m}$)であり、残
りは $-140\text{ }\mu\text{m}$ ($-0.105\text{ }\mu\text{m}$)より成るサ
イズを有する粗粒及び細粒の炭化けい素約80
~90 wt % と、実質的に全部が $-200\text{ }\mu\text{m}$
($-0.074\text{ }\mu\text{m}$)のサイズを有する元素状け
い素の粒子約10~20 wt % とを含有し、これ
に揮発性結合剤、水及び0.5~10 wt % の
マグネシア、イットリアー安定化ジルコニア、
イットリア、アルミナより成る群より採用され、
かつその実質的に全部が $-150\text{ }\mu\text{m}$ ($0.084\text{ }\mu\text{m}$)
のサイズを有する少くとも1つの耐火性酸
化物を添加した基礎配合物より製造され、もと
の耐摩耗性と約2400°F(1315.5°C)
のような高温度における高温強度との保有を維
持しながらアルカリ侵食により発生する腐食に
対する改良せる耐食性を有することを特徴とす

る炭化けい素結合による炭化けい素耐火物。

- (2) 基礎配合物に添加される耐火性酸化物の粒子
は約0.5~5.0 wt % の量でイットリアであ
る特許請求の範囲第(1)項記載の炭化けい素耐
火物。
- (3) 基礎配合物に添加される耐火性酸化物の粒子
は約2~5 wt % の量でマグネシアである特許
請求の範囲第(1)項記載の炭化けい素耐火物。
- (4) 基礎配合物に添加される耐火性酸化物の粒子
は約2~5 wt % の量でイットリアー安定化ジ
ルコニアである特許請求の範囲第(1)項記載の炭
化けい素耐火物。
- (5) 基礎配合物に添加される耐火性酸化物の粒子
は約5~10 wt % の量でアルミナである特許
請求の範囲第(1)項記載の炭化けい素耐火物。
- (6)(a) 少なくとも60 wt % が $-6\text{ }\mu\text{m}$ 乃至 $+140\text{ }\mu\text{m}$
($-3.4\text{ }\mu\text{m}$ 乃至 $+0.105\text{ }\mu\text{m}$)であり、
残りが $-140\text{ }\mu\text{m}$ ($-0.105\text{ }\mu\text{m}$)より成
るサイズを有する約80~90 wt % の炭化
けい素の粒子と実質的にその全部が -200

- m (- 0 . 0 7 4 m) である 1 0 ~ 2 0 wt % の元素炭化けい素の粒子とを含有する基礎配合物を用意し、
- (b) 工程(a)における基礎配合物 1 0 0 wt % に、揮発性結合剤、水及び約 0 . 5 ~ 1 0 wt % のマグネシア、イットリアー安定化ジルコニア、イットリア、アルミナより成る群より採用され、かつその実質的に全部が - 1 5 0 m (- 0 . 0 8 4 m) である少くとも 1 つの耐火性酸化物の粒子を混和し、
- (c) 均一な配合物を得るために暫時配合物を混和し、
- (d) 配合物を所望の造形体に成形、
- (e) 造形体を冷却、
- (f) 造形体を加熱室に装入、
- (g) 実質的に全部の揮発性結合剤を除く温度に造形体を加熱、
- (h) 炉内雰囲気を窒素ガスでバージ、
- (i) 造形体を窒素ガスの存在で暫時その温度に加熱、
- (8) 約 2 ~ 5 wt % のマグネシアの粒子を工程(b)において基礎配合物に添加する特許請求の範囲第(6)項又は第(7)項記載の方法、
- (9) 約 2 ~ 5 wt % のイットリアー安定化ジルコニアを工程(b)において基礎配合物に添加する特許請求の範囲第(6)項又は第(7)項記載の方法、
- (10) 約 0 . 5 ~ 5 . 0 wt % のイットリアの粒子を工程(b)において基礎配合物に添加する特許請求の範囲第(6)項又は第(7)項記載の方法、
- (11) 約 5 ~ 1 0 wt % のアルミナの粒子を工程(b)において基礎配合物に添加する特許請求の範囲第(6)項又は第(7)項記載の方法、
- (12) 工程(h)、(i)、(j)における窒素ガスは乾燥窒素ガスである特許請求の範囲第(6)項又は第(7)項記載の方法、
- (13) 工程(h)、(i)、(j)における窒素ガスは約 5 vol % の水分を含有する湿潤窒素ガスである特許請求の範囲第(6)項又は第(7)項記載の方法、

- (j) 造形体を炉内で窒素ガス中において冷却、
- (k) 造形体を加熱室から除き、然る後
- (l) 造形体を空冷する
- ことを特徴とする通常の炭化けい素結合による炭化けい素と比較するときアルカリによる腐食に対し改良せる耐食性を有する炭化けい素結合による炭化けい素耐火物の製造方法、
- (7) 工程(i)における造形体は
- (i) 造形体を 1 9 0 0 °F (1 0 3 8 °C) ~ 2 2 0 0 °F (1 2 0 4 °C) の温度に加熱し、7 ~ 1 0 時間その温度に保持、
- (ii) 造形体の温度を 2 2 0 0 °F (1 2 0 4 °C) ~ 2 3 0 0 °F (1 2 6 0 °C) に上昇し、造形体を 1 0 ~ 1 4 時間その温度に保持、
- (iii) 造形体の温度を 2 6 0 0 °F (1 4 2 7 °C) ~ 2 8 0 0 °F (1 5 3 8 °C) に上昇し、その温度に少くとも 4 時間窒素ガス雰囲気において保持
- するサイクルによつて処理される特許請求の範囲第(6)項記載の方法、

3. 発明の詳細な説明

本発明はアルカリ侵食によつて発生する腐食に対する改良せる耐食性、本来の耐摩耗性 (natural abrasion resistance) の保有、並びに高温度における強度の維持を特徴とする炭化けい素結合による炭化けい素耐火物及びその製造方法に関するものである。本発明は特に冶金炉の内面をライニングするのに使用されるこのような結合による耐火物に関するものである。

炭化けい素粒子は高い作業温度における高い強度及びすぐれた耐摩耗性を有し、温度における大きな急速な変動に耐え、かつ高い熱伝達係数を有する耐火物を製造するのに使用される。炭化けい素耐火物はすぐれた熱伝達率を有し、耐摩耗性であり而も高温強度を保有するので、特に冶金炉例えば製鉄用高炉、アルミニウム精錬炉及びその同効物に有用である。不幸にも、炭化けい素耐火物はアルカリ侵食によつて発生する腐食に対する強化し易い耐食性のために早期の欠陥にかゝり易い。

アルカリ侵食による腐食に対する炭化けい素耐

火物の感応性を克服しようとする努力において、炭化けい素耐火物は種々の結合例えば炭素結合、けい酸塩結合、窒化けい素及び(又は)酸窒化けい素結合の1つによつて結合されることが示唆された。炭化けい素粒子にピッチ又は樹脂を添加することによつて製造される炭素結合は使用中酸化に非常にかかり易い。粘土又は粘土質物質を炭化けい素粒子に添加することによつて製造されるけい酸塩結合は高温で軟化及び溶融するようになり、それにより高温において耐火物の強度に悪影響を与える。けい酸塩結合は又アルカリ侵食により発生する腐食により非常に欠陥となり易い。炭化けい素耐火物における窒化けい素結合はその高温強度を改良するがアルカリ侵食により発生する腐食に対するその耐食性は不安定である。

本来の耐摩耗性の保有、約2400°F(1315℃)の温度における高温強度の維持、アルカリ侵食により発生する腐食に対する改良せる耐食性を有することを特徴とする窒化けい素結合による炭化けい素耐火物を提供することが本発明の主な目

アルカリ侵食により発生する腐食に対し一貫して良好な耐食性を有することを特徴とする窒化けい素結合による炭化けい素耐火物を提供するのが本発明のもう一つの目的であり、その耐火物は冶金炉、例えば製鉄炉、アルミニウム溶錬炉及びその同効物の内面をライニングするのに使用できる。

本発明によれば、窒化けい素結合による炭化けい素耐火物の固有の耐摩耗性の保有、約2400°F(1315℃)の高温における高温強度の維持及びある時間をかけての溶融アルカリ塩における窒化けい素の溶解による最小の重量損失により立証されるようなアルカリ侵食による腐食に対する改良せる耐食性を有することを特徴とする窒化けい素結合による炭化けい素耐火物が提供される。耐火物は約80～90重量%の炭化けい素と約10～20重量%の元素状けい素とを含有し、これに約1～4重量%の揮発性結合剤例えばリグニン、デヤストリン及びその同効物、約4～8重量%の水及び約0.5～10重量%のマグネシア、イットリアー安定化ジルコニア、イットリア、ア

的であり、そしてそれは市販の窒化けい素結合による炭化けい素耐火物より工程変化(process variables)にかかり難いものである。

アルカリ侵食により発生する腐食に対する改良せる耐食性、本来の耐摩耗性及び約2400°F(1315℃)の温度における高温強度の保有を特徴とする窒化けい素結合による炭化けい素耐火物を製造する方法を提供するのが本発明の他の目的であり、そしてその方法は粗粒及び細粒の炭化けい素と細粒の元素状けい素との基礎配合物(base mix)を形成し、マグネシア、イットリアー安定化ジルコニア、イットリア、アルミナより成る群より採用された少くとも1つの耐火性酸化物(refractory oxide)、プラス水及び揮発性結合剤(fugitive binder)を基礎配合物に混和し；混和せる混合物より造形体を形成し；造形体を乾燥し；造形物を窒化けい素結合を形成するような温度、時間でガス状窒素雰囲気において焼成し、然る後ガス状窒素雰囲気中で造形物を冷却することを包含する。

ルミナを包含する耐火性酸化物の少くとも1つの粒子を添加せる基礎配合物より製造される。炭化けい素粒子の少くとも60重量%は-6m～+140m(-3.4mm～+0.105mm)より成るサイズを有し、又40重量%以下は-140m(-0.105mm)のサイズを有する。実質上全部のけい素粒子は-200m(0.074mm)である。

耐火物は下記の工程を包含する方法により製造される：

- (a) 少くとも60wt%は-6m～+140m(-3.4mm～+0.105mm)より成るサイズを有し、又約40wt%以下は-140m(-0.105mm)のサイズを有する80～90wt%の炭化けい素粒子と、実質的に全部が-200m(-0.074mm)のサイズを有する10～20wt%の元素状けい素粒子より成る基礎配合物を用意する。
- (b) 上記(a)の基礎配合物100wt%に対し順々に添加し、それと混和する：

- (i) 約1~4 wt%の揮発性結合剤例えばリグニン、デキストリン及びその同効物、
- (ii) 約4~8 wt%の水、及び
- (iii) 実質的に全部が $-150\text{ m}(-0.084\text{ }\mu\text{m})$ のサイズである約0.5~1.0 wt%のマグネシア、イットリアー安定化ジルコニア、イットリア、アルミナを包含する少くとも1つの耐火性酸化物の粒子、
- (c) 加圧衝撃 (pressure impacting) によつて工程(b)の混合物より予定の造形体を形成する、
- (d) 造形体を室温で、例えば24hrの時間部分乾燥し、それから約 $210^{\circ}\text{F}(99^{\circ}\text{C})\sim 250^{\circ}\text{F}(121^{\circ}\text{C})$ に加熱し次いで、造形体を5~24hr、造形体に残っている実質的に全部の水分を除去するためにその温度に保持する、
- (e) 造形体を加熱せる部屋に収容する、
- (f) 造形体を約 $700^{\circ}\text{F}(371^{\circ}\text{C})\sim 800^{\circ}\text{F}(427^{\circ}\text{C})$ の温度に例えば0.5~2hr、実質的に全部の揮発性結合剤を除去するために加熱する、

$140\text{ m}(-0.105\text{ }\mu\text{m})$ である。実質的に全部の元素状けい素の粒子はサイズで $-200\text{ m}(-0.074\text{ }\mu\text{m})$ である。これらの明細管及び特許請求の範囲におけるメッシュサイズの全部は別に示さない限り米国標準篩サイズであり、 ϕ も全部別に示さない限り重量基準である。

良好な耐火物の実施に相応する量の揮発性結合剤例えばリグニン、デキストリン及びその同効物並びに水が基礎配合物に添加され、耐火物の焼成に先立ち、後続工程中、炭化けい素粒子を結合するためにそれと混和される。

マグネシア、イットリアー安定化ジルコニア、イットリア、アルミナを包含する少くとも1つの耐火性酸化物の約0.5~1.0 wt%の粒子(基礎配合物100 wt%に対し)が混合され、基礎配合物、結合剤及び水と混和される。耐火性酸化物粒子は良好な耐火物調製の実施と一致するサイズを有すべきであり、それは本発明では約 $-150\text{ m}(-0.084\text{ }\mu\text{m})$ である。

このように形成された混合物は混和され、加圧

- (g) 実質的に全部の元素状けい素を、炭化けい素粒子を結合する塩化けい素結合に要えるためにガス状塩素雰囲気において予定の焼成サイクルにより造形体の温度を上昇する、然る後
- (h) 造形体を冷却する。

本発明によれば、アルカリ侵食により発生する腐食に対する改良せる耐食性と、塩化けい素結合による炭化けい素の固有の耐摩耗性を保有しながら、約 $2400^{\circ}\text{F}(1315^{\circ}\text{C})$ 程度の高温度における高温強度の維持とを特徴とする塩化けい素結合による炭化けい素耐火物が提供される。

塩化けい素結合による炭化けい素耐火物は約80~90 wt%の炭化けい素粒子と約10~20 wt%の元素状けい素粒子とを含有する基礎配合物より製造される。炭化けい素粒子は粗い粒子と細かい粒子とを包含する。粗い粒子は炭化けい素粒子の少くとも60 wt%に相当し、 $-6\text{ m}\sim +140\text{ m}(-3.4\text{ }\mu\text{m}\sim +0.105\text{ }\mu\text{m})$ より成るサイズを有する。細かい粒子は炭化けい素の約40 wt%以下に相当し、実質的に全部が $-$

衝撃技術によつて予定のサイズの造形体に形成される。造形体は室温で、暫時例えば20~24hrの時間乾燥され、それから造形体に残存している水分の最終部分を実質的に全部除去するために5~24hrの時間、例えば $220^{\circ}\text{F}(104^{\circ}\text{C})$ の温度に加熱される。

乾燥せる造形体は加熱室、例えばマッフル又は炉に収容され、初めに約 $700^{\circ}\text{F}(371^{\circ}\text{C})\sim 800^{\circ}\text{F}(427^{\circ}\text{C})$ の温度に、空気中で約 $300^{\circ}\text{F/hr}(167^{\circ}\text{C/hr})\sim 550^{\circ}\text{F/hr}(194^{\circ}\text{C/hr})$ の速度で加熱される。造形体は揮発性結合剤を追い出すために少くとも約1時間その温度に保たれる。加熱室は例えば約15分の時間、99.9 vol%の乾燥純窒素ガスでパージされる。焼成サイクルの残りの期間中、乾燥ガス状塩素雰囲気が加熱室内に保たれる。造形体はそれから約 $1900^{\circ}\text{F}(1038^{\circ}\text{C})\sim 2200^{\circ}\text{F}(1204^{\circ}\text{C})$ の温度に、約 $300^{\circ}\text{F/hr}(167^{\circ}\text{C/hr})\sim 400^{\circ}\text{F/hr}(222^{\circ}\text{C/hr})$ の速度で加熱され、このような温度に少く

とも8時間保たれる。加熱室における温度はそれから約2200°F(1204℃)~2300°F(1260℃)に上昇され、造形体はそのような温度に少くとも12時間保たれる。加熱室における温度はそれから約2600°F(1427℃)~2800°F(1538℃)に上昇され、造形体はこのような温度に少くとも4時間保たれる。造形体はそれから加熱室で、ガス状窒素雰囲気において約700°F(371℃)以下の温度に冷却され、次いで室から除去され、空気中で室温に冷却される。経済のために、ガス状窒素は耐火物が700°F(371℃)の温度に達する時に止める。

加熱中に、元素状けい素は窒素と反応して実質上全部が窒化けい素結合を形成する。然しながら、若干のけい素は酸素及び窒素と結合して酸窒化けい素結合を形成する。窒化けい素結合と称するとき、かかる結合は酸窒化けい素結合をも包含することは明細書及び特許請求の範囲の範囲内である。2つの型式の結合が炭化けい素耐火物に生成し、存在する。窒化けい素又は酸窒化けい素結合はいず

合せる耐火物を製造するために基礎配合物に添加される。然しながら、このような耐火物は再加熱されるとき、即ち炉において使用されている間に膨脹及び剥離を生じ、このような膨脹及び剥離(spalling)により早期の欠陥にかかり易い。このようなスポーリングの原因は知られていないが、再加熱中にカルシウム及びマグネシウムイオンが移動して耐火物に存在する安定化していないジルコニアを生ずるものと考えられ、耐火物の膨脹及びスポーリングを起すのは安定化していないジルコニアである。それ故に、窒化けい素結合による炭化けい素耐火物の製造にカルシア又はマグネシア安定化せるジルコニアを使用するのは望ましくない。

約2 wt%のマグネシア又は安定相(stabilizing phase)として約8 wt%のイットリアを含有することのできる2 wt%のイットリア-安定化ジルコニア又は約0.5 wt%のイットリア或は5 wt%のアルミナのような、炭化けい素粒子と元素状けい素粒子とを含有する基礎

れかが耐火物中に多く存在する、即ち結合は存在する少量の酸窒化けい素結合を有する実質的に全部の窒化けい素結合であるか又は存在する少量の窒化けい素結合を有する多量の酸窒化けい素のいずれかであり、存在する少量の酸窒化けい素結合を有する実質的に全部の窒化けい素結合であることが好ましい。

加工工程中の加熱室におけるガス雰囲気としては実質的に純粋な乾燥窒素ガスを使用するのが好ましいが、約5 vol%までの水分を含有する市販の窒素ガスを乾燥窒素ガスに代替することができ

る。安定化していないジルコニアは本発明の耐火物の製造に使用するには不適当であることが発見された。炭化けい素粒子とけい素粒子との基礎配合物に添加される安定化していないジルコニアは配合物より製造する耐火物に加工中、膨脹及び剥離(spalling)を生じ、そのために不十分な(poor)耐火物を生成する。一方、カルシア又はマグネシア-安定化ジルコニアが窒化けい素結

合物に対する少量の添加は、後述のアルカリ試験によつて決定されるような重量損失における減少によつて測定されるとき、アルカリ侵食による腐食に対して改良せる耐食性を有する窒化けい素結合による炭化けい素耐火物を製造する。5 wt%のマグネシア又は5 wt%のイットリア-安定化ジルコニア及び2 wt%のイットリア並びに10 wt%のアルミナに耐火性酸化物の添加量を増加すると、アルカリ侵食によつて生ずる腐食に対する耐火物の耐食性を改良する。然しながら、このような耐火性酸化物の量における増加は耐火物の高温強度に低下を生ずる。約5 wt%のマグネシア又は5 wt%のイットリア-安定化ジルコニア又は2.0 wt%のイットリア或は10 wt%のアルミナまでの添加は約2400°F(1315℃)において比較的良好的な高温強度を有する窒化けい素結合による炭化けい素耐火物を製造するが、然しながらイットリアを除いて多量の耐火性酸化物の添加は2700°F(1482℃)における高温強度に悪影響を有するので、このような多量の添

加は避けなければならぬ。多量のイットリア、例えば5 wt % までの添加がなされるが、経済上、このような添加は約0.5~2.0 wt % とすべきである。耐火物のアルカリ侵食による腐食に対する改良せる耐食性を添付図面に示す。図面は耐火性酸化物添加で製造された数種の耐火物の各々より切断した1吋×1吋×6吋(2.54 cm×2.54 cm×15.2 cm)の試料のアルカリ試験中の重量損失を示した図表である。

試料は2つのトレイの各々における黒鉛セッター(setter)に8つの試料を置いて試験用に調製された。試料は少なくとも1/8吋(0.318 cm)の間隔で配置された。約0.4ポンド

(0.181 kg)の無水炭酸カリを各試料の下、間及び上に置いた。2つのトレイは互に上に積まれ、黒鉛支持体によつて間隔が保たれた。トレイはステンレス鋼のマッフルボックスに置かれた。コークスブリーズ(coke breeze)が試料の周り及びトレイの周りにマッフルを完全に充填させ、かつマッフル内に還元性雰囲気を与えるために置

図面に示すように少量の耐火性酸化物の添加は、酸化物を何ら添加しない塩化けい素結合による炭化けい素耐火物の比較試料によつて経験した重量損失率と比較したとき、少率の重量損失を示したようにアルカリ侵食による腐食に対する感受性を低減するのに画期的な効果を有するものである。図表よりわかるように、イットリア-安定化ジルコニア及びマグネシアは重量損失率で示すときアルカリ侵食に対する耐火物の感受性を低減するのに略同じ効果を有する。アルミナの添加は重量損失率に非常に少ない効果を奏する。イットリアはアルカリ侵食によつて生ずる腐食に対する炭化けい素の感受性を減少するのに最大の効果を有する。約0.5 wt % の如き少量のイットリアの添加は重量損失を約17 wt % に減じ又約2.0 wt % のイットリアの添加は、重量損失を約0.9 wt % に減ずる。2 wt % 及び5 wt % のイットリア-安定化ジルコニアの添加は耐火性酸化物を含有しない標準の塩化けい素結合による炭化けい素耐火物によつて経験した約15.5 wt % から夫々

められた。熱電対がマッフルの中心に置かれ、充填されたマッフルが炉内に置かれた。炉は1時間350°~400°F(194°~222°C)の速度で加熱され、試料を約1700°F(926°C)に加熱した。試料はこのような温度に3時間保たれ、マッフルは約600°F(315°C)以下に炉冷され、前記と同じ速度で約1700°F(926°C)に再加熱され、3時間その温度に保たれた。マッフルは約200°F(93°C)に炉冷され、炉から除かれ、中身を出した。マッフルは開放され、各トレイは約1ガロン/分(3.84/分)の速度と約110°F(43°C)~150°F(65°C)の温度で流れる水中に置き、アルカリを浸出した。各試料は注意深く除かれ浸出は24時間続けられた。

試料は次いで弾性率を測定するために標準ASTM C 885 (Mod) 標準に、又破壊係数を測定するためにASTM C 153 (Mod) 標準に、さらにアルカリ試験後の重量損失の測定にかけられた。

3.2 wt % 及び0.9 wt % に重量損失を低減した。2 wt % 及び5 wt % のマグネシアの添加は重量損失を夫々5.8 wt % 及び1.9 wt % に低減した。アルカリ試験における重量損失の低減に相当の効果を有するためには少なくとも5 wt % のアルミナの添加が必要であり、又有効な耐アルカリ性を与えるためには約7.5 wt % のアルミナを使用すべきである。

アルミナ添加はアルカリ侵食によつて生ずる腐食に対する耐食性に最少の効果を奏するようであるけれども、アルミナ添加は又2700°F(1482°C)における耐火物の高温強度に最少の効果を奏する。

塩化けい素結合による炭化けい素耐火物は2400°F(1315°C)の温度で約5500 psi(387 kg/cm²)程度の高い破壊係数を有し、又2700°F(1482°C)の温度で同じ値を有する。5 wt % のマグネシアの添加は2400°F(1315°C)で約5200 psi(366 kg/cm²)の破壊係数を生じ、2700°F(1482°C)

で、破壊係数は約2000 psi (140 Kg/cm^2) に低下する。5 wt% のイットリアー安定ジルコニアの添加は2700°F (1482°C) で約1300 psi (91 Kg/cm^2) の破壊係数を生じ、0.5 wt% のイットリアの添加は2700°F (1482°C) で約5800 psi (408 Kg/cm^2) の破壊係数を生ずる。10 wt% のアルミナの添加は2400°F (1315°C) で約5700 psi (401 Kg/cm^2) の破壊係数を生じ、2700°F (1482°C) で約4600 psi (323 Kg/cm^2) の破壊係数を生ずる。

本発明の第1の特定の実施例では、88 wt% の炭化けい素粒子と12 wt% の元素炭けい素粒子とを含有する基礎配合物が生成された。炭化けい素粒子は $-6\mu\sim+140\mu$ ($-3.4\sim+0.105\text{mm}$) のサイズを有するもの68.7 wt% と -140μ (-0.105mm) のサイズを有するもの31.3 wt% とを含有する。元素炭けい素粒子は100 wt% が -200μ (0.074mm) のサイズを有した。100 wt%

ージし、次の工程中乾燥窒素ガスを炉内に通し続ける。

- (3) 造形体を300°F/hr (167°C/hr) の速度で2000°F (1093°C) に加熱し、8時間その温度に保持する。
- (4) 2200°F (1204°C) に加熱し、12時間保持。
- (5) 2600°F (1427°C) に加熱し、4時間保持。
- (6) 700°F (371°C) に冷却。
- (7) 乾燥窒素ガスを止める、然る後
- (8) 造形体を空气中で室温に冷却する

各々1吋×1吋×6吋 (2.54 cm×2.54 cm×15.24 cm) の4つの試験片を各耐火物造形体より切断した。試験片は前述のようにアルカリ試験され、重量損失を測定した。結果を実施例の結論に示した“炭化けい素結合による炭化けい素耐火物の性質に及ぼす耐火性酸化物の添加の影響の比較”と題する第1表における実施例1として示す。

の基礎配合物に約2 wt% のリグニン揮発性結合剤、5 wt% の水及び5 wt% の98.5%純度で実質的に全部が -150μ (0.084mm) のサイズのマグネシアを添加した。結合剤、水及び耐火性酸化物の各々の添加後、混合物は約5分間混和された。最終混合物は1吋×4 1/2吋×9吋 (2.54 cm×11.4 cm×22.8 cm) の寸法を有する3つの耐火物の造形体を形成した。造形体は約6秒間続けられる衝撃を有する衝撃成形によつて生成された。

造形体は室温で24時間乾燥され、次いで220°F (104°C) に加熱され、その温度に24時間、実質的に全部の水分を除くために保持された。

乾燥せる造形体はマッフルに詰め、炉に収容して次のスケジュールによつて加熱された：

- (1) 300°F/hr (167°C/hr) の速度で700°F (371°C) に空气中で加熱し、1時間、揮発性結合剤を除くために保持する。
- (2) 炉中雰囲気（700°F (371°C)）において15分間、99.9 vol%純度の窒素ガスでバ

本発明の第2の実施例においては、室温で乾燥窒素ガスを水中に泡出することによつて製造した乾燥窒素ガスを焼成及び冷却サイクル(2)~(7)中、使用する点を除いて前述の処置を行なつた。

耐火性酸化物の添加なしで第1の実施例の処置を行なつた耐火物造形体で実施した対照試験を第1表の実施例1として示す。

本発明の第3の実施例においては5 wt% のイットリアー安定化ジルコニアを基礎配合物に添加する点を除いて第2の実施例で述べた処置が行なわれた。

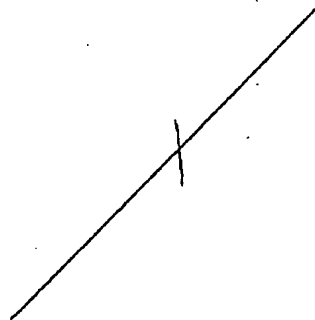
本発明の第4の実施例においては5 wt% のアルミナを基礎配合物に添加する点を除いて第2の実施例に述べた処置が行なわれた。

本発明の第5の実施例においては実施例1に述べた処置が行なわれたが、基礎配合物は86 wt% の炭化けい素粒子と14 wt% の元素炭けい素粒子とを含有した。

本発明の第6の実施例においては、第5の実施例において述べた処置が工程(2)~(7)において使用

された雰囲気が炭酸ガスであつた点を除いて行なわれた。

本発明の第7の実施例においては、第5の実施例に述べた処置が0.5wt%のイットリアを基礎配合物を添加した点を除いて行なわれ、第1表に実施例6として示されている。



第 1 表

酸化けい素結合による炭化けい素耐火物の性質に及ぼす耐火性酸化物の影響の比較

実施例 番号	添加耐火性酸化物のwt%	基礎配合物に おける元素状 けい素のwt%	炉内雰囲気	焼成の後の性質		アルカリ侵食に対する 耐食性重量損失%
				密度 g/cc	多孔度 %	
1	5-マグネシア	12.0	乾燥空気	2.62	17.5	0.5
2	5-マグネシア	12.0	炭酸ガス	2.61	17.5	2.4
3	5-イットリア-安定化ジルコニア	12.0	"	2.60	19.1	1.0
4	5-アルミナ	12.0	"	2.60	16.0	6.6
5	5-マグネシア	14.0	乾燥空気	2.63	16.5	3.1
6	5-マグネシア	14.0	炭酸ガス	2.64	15.4	2.2
7	—	12.0	乾燥空気	2.58	17.7	26.6
8	0.5-イットリア	14.0	"	2.66	15.6	2.9

上段の比較から、基礎配合物より製造されかつ特定の耐火性酸化物を含有する窒化けい素結合による炭化けい素耐火物はアルカリによる侵食にさらされるときに耐火性酸化物のない上記耐火物より遙かに重量損失の少ないことが判る。湿潤窒素ガス中で加熱された耐火物造形体はアルカリ侵食に対し良好な耐食性を有すると思われ、又特定の耐火性酸化物が添加されるとき耐火物の高温強度は約2400°F(1315°C)で高いものであるが、約2700°F(1482°C)の温度では低い強度が観察された。

4. 図面の簡単な説明

添付図面は本発明の耐火物のアルカリ侵食により発生する腐食に対する改良せる耐食性を示す図表である。

